



Title	Catalyst composition for olefinic polymerization
Inventor(s)	Chan, Michael Chi Wang; Tam, Ka Ho
Citation	China Published Patent Application CN 1460688. Beijing, PRC: State Intellectual Property Office (SIPO) of the P.R.C., 2003
Issued Date	2003
URL	http://hdl.handle.net/10722/176668
Rights	Creative Commons: Attribution 3.0 Hong Kong License For Public Patent Documents

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/76



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03128652.6

[43] 公开日 2003 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 1460688A

[22] 申请日 2003.3.29 [21] 申请号 03128652.6

[30] 优先权

[32] 2002.3.29 [33] US [31] 60/368634

[71] 申请人 香港大学

地址 中国香港

[72] 发明人 陈志宏 谭家豪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

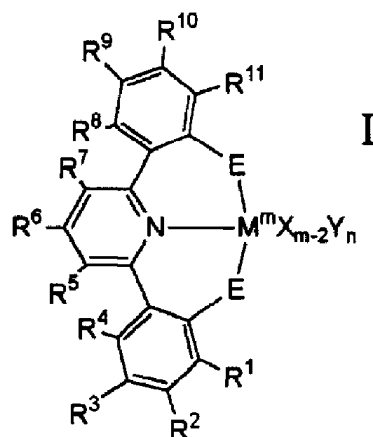
代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于烯烃聚合的催化剂组分

[57] 摘要

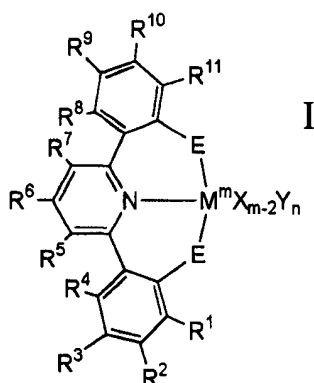
本发明公开了式 I 所示的化合物, 其中, $R^1 - R^{11}$ 各自独立地选自包含 1-20 个碳原子的烷基、取代的烷基、杂烷基、和取代的杂烷基, 且 $R^1 - R^{11}$ 中的两个或多个可以连接起来形成环; $R^1 - R^{11}$ 还选自氢、卤素、公认的给体和受体基团; E 是第 16 族元素(包括氧); M 是选自第 3-10 族元素(包括钛和锆)和镧系元素的金属; m 是金属的氧化态; X 是键合到 M 上的单价原子或基团; Y 是配位键合到 M 上的单或双齿分子, n 是 0 或最高达 5 的整数。这些催化剂, 当与适合的活化剂结合时, 对于烯烃的聚合具有活性。



I

ISSN 1008-4274

1. 一种聚烯烃催化剂组分，其包括式I的非茂金属催化剂：



5

其中， R^1-R^{11} 各自独立地选自氢、卤素、公认的给体和受体基团、包含1—20个碳原子的烃基、取代的烃基、杂烃基和取代的杂烃基，且 R^1-R^{11} 中的两个或多个可以连接起来形成环；

E是第16族元素；

10 M是选自第3—10族元素和镧系元素的金属；

m是金属的氧化态；

X是键合到M上的单价原子或基团；

Y是配位键合到M上的单齿或双齿分子，和

15 n是0或最高达5的整数，其中该催化剂组分，当与适合的活性剂结合时，对于烯烃的聚合具有活性。

2. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分，其中基团 R^1-R^5 和 R^7-R^{11} 独立地选择并具有以下特征： $R^1=R^{11}$ 、 $R^2=R^{10}$ 、 $R^3=R^9$ 、 $R^4=R^8$ 和 $R^5=R^7$ 。

3. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分，其中基团 R^1-R^5 和 R^7-R^{11} 独立地选择并具有以下一种特征或其组合： $R^1 \neq R^{11}$ 、 $R^2 \neq R^{10}$ 、 $R^3 \neq R^9$ 、 $R^4 \neq R^8$ 和 $R^5 \neq R^7$ 。

20

4. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分，其中M选自钛和锆。

5. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分，其中E是氧。

6. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分，其中X选自卤化物和烷基。

7. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分, 其中Y选自中性O-给体分子。
8. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分, 其中Y选自中性P-给体分子。
9. 根据权利要求1的聚烯烃催化剂组分, 其中Y不存在或选自中性N-给体分子。

用于烯烃聚合的催化剂组分

5 技术领域

本发明涉及一种由含吡啶的金属化合物和适合的活化剂组成的非茂金属催化剂体系，其在烯烃聚合过程中具有高活性。

背景技术

聚烯烃主要是使用通用的齐格勒催化剂体系制备的，所述催化剂体系通常由过渡金属卤化物和一种或多种有机铝卤化物组成。虽然这些催化剂并不昂贵，但它们却存在许多问题，包括活性低、残余催化剂会染色且不稳定、分子量分布宽、以及引入共单体的效率低。近些年来，已经开始用茂金属基催化剂替代齐格勒催化剂。茂金属催化剂，它是带有一个或多个环戊二烯基[Cp]环配体的过渡金属（尤其是钛和锆）化合物，通常与作为活化剂的铝氧烷一起使用以给出非常高的活性。茂金属聚烯烃催化剂能对齐格勒催化剂中碰到的许多问题提供解决方法；且在本领域中是众所周知的。

烯烃聚合用茂金属催化剂的商业化在非茂金属均相催化剂的设计中已经产生了很大的兴趣。新一代的催化剂可以显示出优良的活性并为已知的聚烯烃提供更简易的合成路线，同时还导致产生了在茂金属催化剂能力之外的方法和产品。另外，非环戊二烯基配体和化合物的取代同系物可能相对易于合成，因此非茂金属催化剂可能会更经济。

多齿阴离子的氧和氮基基团作为非茂金属聚烯烃催化剂已经引起了大家的注意。就二齿配体而言，已经有人报道了吡啶氧基和喹啉氧基配体（如美国专利 5637660、5852146、6020493；Bei 等，*Organometallics*, 1997, 17, 3282；Tshukahara 等，*Organometallics*, 1997, 17, 3303）。

一系列含有胺—双（酚盐）基团（酚盐是芳羟基基团）的四齿阴离子配体最近已经由 Kol, Goldschmidt 和其同事应用于聚烯烃催化剂（美国专利 6333423, Tshuva 等，*Chem. Commun.*, 2000, 379 和 *Chem. Commun.*, 2001, 2120）。但是，这些公开物说明，第四配位部分或额外的给体臂对于高活性催化剂来说是很必要的，并且没有给体臂的化合物显示出差的催化活性。另外，

这些公开物主要集中于 1-己烯的聚合，没有给出较低级烯烃聚合的信息。Shao 等 (Organometallics, 2000, 19, 509) 描述了作为聚烯烃催化剂的螯合胺-双(醇盐)(醇盐是脂族羟基基团)的锆配合物，但观察到的活性非常低。

含有至少一个酚盐基团的聚烯烃催化剂在本领域中是众所周知的(美国专利 4452914, 5079205)。美国专利 5840646、6034190、EP0606125 和 WO87/02370 公开了用于烯烃聚合的二齿双(酚盐)钛和锆催化剂。

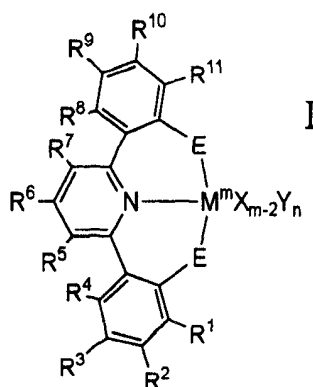
日本未审专利 6-192330 描述了双(酚盐)加上吡啶-双(醇盐)钛和锆催化剂。作为第 4 族金属聚烯烃催化剂配体的吡啶-双(醇盐)基团的另外的例子业已公开(JP 9-012582 和 Mack 等, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1998, 917)，但观察到的乙烯聚合活性仅仅是中等的。

因此，在本领域中需要新的烯烃聚合催化剂，尤其是包含吡啶-酚盐类多齿配体的催化剂。在本领域中也需新的包含不对称配体的聚烯烃催化剂，因为这可以导致 1-烯烃(α -烯烃)的立体选择性聚合并得到具有与众不同的形态和性能的聚烯烃。

15 发明内容

本发明涉及一种聚烯烃催化剂体系，其包含带有三齿含吡啶配体的第 3-10 族或镧系金属(包括钛和锆)化合物和适合的活化剂。

本发明也涉及如下式 I 所示的非茂金属催化剂：



其中， R^1-R^{11} 各自独立地选自包含 1-20 个碳原子的烷基、取代的烷基、杂烷基、和取代的杂烷基，且 R^1-R^{11} 中的两个或多个可以连接起来形成环； R^1-R^{11} 也可以选自氢、卤素和公认的给体和受体基团；E 是第 16 族元素(包括

- 氧); M 是选自第 3—10 族元素(包括钛和锆)和镧系元素的金属; m 是金属的氧化态; X 是键合到 M 上的单价原子或基团; Y 是配位键合到 M 上的单或双齿分子, n 是 0 或最高达 5 的整数。当与适合的活化剂结合时, 这些催化剂在用于烯烃的聚合时是具有活性的。在 R^1-R^{11} 的选择使得三齿[ENE]配体为不对称配体的情况下, 可以实现 1-烯烃的立体选择性聚合。

附图简述

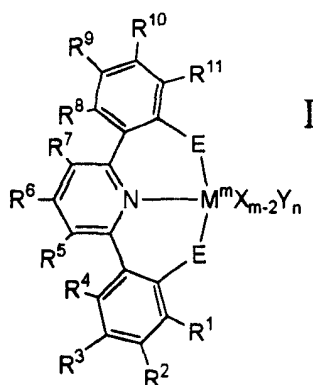
图 1 示出吡啶-双(酚盐)锆配合物 1 的 X-射线晶体结构。

图 2 示出吡啶-双(酚盐)钛配合物 4 的 X-射线晶体结构。

本发明的具体实施方式

- 10 本发明涉及聚烯烃催化剂体系, 其包含带有三齿含吡啶配体的第 3—10 族或镧系金属(包括钛和锆)化合物和适合的活化剂。

本发明也涉及如下式 I 所示的非茂金属催化剂:



- 15 其中, R^1-R^{11} 各自独立地选自氢、卤素、公认的给体和受体基团、包含 1—20 个碳原子的烷基、取代的烷基、杂烷基和取代的杂烷基, 且 R^1-R^{11} 中的两个或多个可以连接起来形成环; E 是第 16 族(也称第 VI B 族)元素(包括氧); M 是选自第 3—10 族元素(包括钛和锆)和镧系元素的金属; m 是金属的氧化态; X 是键合到 M 上的单价原子或基团; Y 是配位键合到 M 上的单或双齿分子, n 是 0 或最高达 5 的整数。当与适合的活化剂结合(combined)时, 这些
- 20 催化剂在用于烯烃的聚合时是具有活性的。

在式 I 聚烯烃催化剂的一个实施方案中, 基团 R^1-R^5 和 R^7-R^{11} 独立地选择并具有以下特征: $R^1=R^{11}$ 、 $R^2=R^{10}$ 、 $R^3=R^9$ 、 $R^4=R^8$ 和 $R^5=R^7$ 。这意味着

三齿配体是对称的。在另一个实施方案中，基团 R^1-R^5 和 R^7-R^{11} 独立地选择并具有以下一种特征或其组合： $R^1 \neq R^{11}$ （即， R^1 不等同于 R^{11} ）、 $R^2 \neq R^{10}$ 、 $R^3 \neq R^9$ 、 $R^4 \neq R^8$ 和 $R^5 \neq R^7$ 。这意味着三齿配体是不对称的并可以实现立体选择性聚合。

- 5 在式 I 聚烯烃催化剂的一个示例性实施方案中，M 选自钛和锆，E 是氧，这样三齿吡啶—双（酚盐）配体与 M 配位。

在式 I 聚烯烃催化剂的一个优选实施方案中，X 选自卤化物基团（包括氯化物）和烷基（包括苄基），Y 不存在或选自中性 O—给体、P—给体和 N—给体分子。可以与 M 形成配位键的 O—给体分子的例子包括醚（如四氢呋喃、
10 二乙醚）和酮（如苯乙酮、二苯甲酮）。可以与 M 形成配位键的 P—给体分子的例子包括 $PR^aR^bR^c$ ，其中 R^a 各自独立地选自氢、卤素、公认的给体和受体基团、包含 1—20 个碳原子的烃基、取代的烃基、杂烃基、和取代的杂烃基（如三甲基磷、三乙基磷、二甲基苯基磷）。

目标配体的制备可以通过文献中所述方法的改性而实现。例如，对称的吡
15 啶—2,6—二（苯酚）底物可通过来自于氧—保护取代苯酚的格氏试剂与 2,6—二溴吡啶反应制得。使用熔融氯化吡啶盐来完成脱保护。用于合成不对称吡啶—2,6—二（苯酚）底物的方法采用的是 Silva 等人的方法（Tetrahedron, 1997, 53, 11645），其描述了 2,6—二（2'—羟苯基）吡啶的合成，包括两分子的 2'—甲氧基苯乙酮分子的加成。在本发明中，当使用两种不同的取代 2'—甲氧基苯
20 乙酮，随后脱甲基化，那么所得吡啶—2,6—二（苯酚）底物是不对称的。

含酸性质子的取代吡啶—2,6—二（苯酚）底物的金属化可以通过与碱性金属试剂，如四苄基锆（IV）和四氯化钛（IV）反应，分别消去甲苯和氯化氢而实现。或者，可以用如正丁基锂的试剂对配体去质子化，然后用金属卤化物，如四氯化锆处理。所得金属配合物包含一个以三齿子午线向方式螯合的吡啶—
25 2,6—二（酚盐）配体。中性 O—（如四氢呋喃或二乙醚）、P—（如三烷基磷或三芳基磷）、或 N—给体溶剂或底物被加入到反应混合物中以有利于配合物的分离，在某些情况下，以其溶剂化/加合形式。如 1H NMR 波谱和某些情况下 X—射线结晶学所测定的，两个残余的卤化物配体为顺式构型，并且这对于将这些配合物作为聚烯烃催化剂使用是很重要的。

30 本发明涉及一种催化剂体系，其包含金属催化剂和活化剂。一般情况下，

活化剂将配合物转化为阳离子活性种。适合的活化剂在本领域中是公知的。其例子包括三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三异丁基铝 (TIBA)、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、铝氧烷等。铝氧烷在本领域中通常公知为低聚化合物, 其可以通过将水控制加成到烷基铝化合物, 如三甲基铝中而制备。铝氧烷化合物的例子包括甲基铝氧烷 (MAO)、改性甲基铝氧烷 (MMAO)、乙基铝氧烷、和二异丁基铝氧烷。在本发明中, 优选烷基铝氧烷, 如甲基铝氧烷 (MAO)。

烷基铝氧烷与三烷基铝化合物的混合物是特别优选的, 如 MAO 与 TMA 或 TIBA 的混合。在本发明的上下文中, 应当注意, 在说明书中使用的术语“烷基铝氧烷”包括可商购的烷基铝氧烷, 其可以包含一部分, 通常约 10wt%, 但任选最高达 50wt% 的相应的三烷基铝; 例如, 商品 MAO 通常包含约 10wt% 的三甲基铝 (TMA), 而商品 MMAO 既包含 TMA, 又包含 TIBA。本发明引用的烷基铝氧烷的量包括这种三烷基铝混杂物, 因此, 本发明引用的三烷基铝化合物的量, 当其存在时被认为包括式 AlR_3 的化合物, 包括引入到烷基铝氧烷中的任意的 AlR_3 化合物。

适合的活化剂也包括含有非亲核阴离子的酸盐。这些化合物通常由连接到硼或铝上的庞大的配体组成。其例子包括四(五氟苯基)硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯等。适合的活化剂还包括三烷基或三芳基硼化合物, 如三(五氟苯基)硼、三(五溴苯基)硼等。其他适合的活化剂描述于, 例如美国专利 5064802 和 5599761 中。

在本发明催化剂的制备中, 活化剂的使用量要根据试验来决定。发现, 使用量为每分子金属化合物 0.1—20000 原子、优选 1—2000 原子铝或硼, 特别是当使用铝氧烷活化剂时。

在一个优选的实施方案中, 一种或多种式 I 的聚烯烃催化剂与一种或多种上述活化剂或其混合物结合以形成对烯烃聚合过程来说具有活性的催化剂体系。

所述催化剂和催化剂体系对于烯烃聚合(包括均聚和共聚)是特别有价值的。适合的烯烃包括一种或多种乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、苯乙烯、1,3-丁二烯、降冰片烯等或其组合。优选的烯烃是乙烯、丙烯及其与 1-烯烃, 如 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的混合物。在一个实施方案中, 制备了

乙烯均聚物。

本发明的催化剂体系也可以包括一种或多种其他过渡金属化合物，如通用的齐格勒催化剂、茂金属催化剂、受限的几何催化剂、或热活化的负载氧化铬（如 Phillips 型）催化剂。

- 5 所述催化剂和催化剂体系在有或没有无机固体或有机聚合物载体的存在下使用。适合的载体包括二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、粘土、沸石、聚合物载体，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、官能化的聚苯乙烯等。载体可以经热或化学预处理以提高催化剂生产量或产品性能。催化剂和/或活化剂可以以任何希望的方式沉积于载体上。例如，可以将催化剂溶于溶剂中，与载体混合并汽提。或者，可以使用初始润湿技术。此外，可以简单地将催化剂与载体分
- 10 别引入到反应器中。

- 催化剂可以用于各种公知的烯烃聚合方法中，包括气相、高压液相、浆液、本体、溶液或悬浮相技术及其组合。液相方法包括以下步骤：在适合的聚合溶剂中令烯烃单体与催化剂体系接触，在所述催化剂体系存在下在足以产生聚烯烃的温度和压力下，令所述单体反应一段时间。使用的压力通常为约 10psi—约 15000psi。聚合温度为约-100℃—约 300℃，更优选约-50℃—约 200℃，最优选约 0℃—约 150℃。
- 15 本发明的聚合方法以高产率得到聚合物，尤其是聚乙烯。这意味着在聚合过程中消耗极少量的催化剂。这也意味着在聚合过程之后，聚合物中的催化剂或残余物的量极少，这样在聚合物回收过程中就可以不需要催化剂分离步骤。

- 20 在一个实施方案中，本发明的乙烯聚合过程的活性可以大于 5kg 聚合物每 mmol 催化剂每小时每大气压乙烯，这相当于催化剂转换频率(TOF)大于 1.8×10^5 每小时每大气压乙烯。这样的高活性和 TOF 值需非常稀的催化剂溶液以防止出现传质受限速率。对于聚合运行来说，在一定时间间隔之后，可以观察到反应器的温度升高，因此，观察到的活性将由于所述传质受限速率而降低。但是，在这种放热条件下，本发明的聚合方法寿命长，并仍然以高产率得到聚合物。
- 25 不论什么时候，一旦形成，本发明的单个催化剂体系组分以及催化剂体系均要进行保护以免受到氧和水分的影响。因此，反应在无氧和无水气氛中进行，其中催化剂体系在无氧和无水气氛中单独回收，因此优选，反应在惰性干燥气体，如氩气或氮气的存在下进行。
- 30 体，如氩气或氮气的存在下进行。

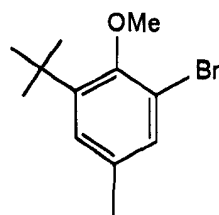
以下实施例仅仅阐明本发明。本领域技术人员将认识到的许多变化均在本发明的精神中并属于所述权利要求的范围。

实施例

所有的实验均在氮气气氛中，使用标准 Schlenk 技术或在 Braun 干燥箱内进行。¹H 和 ¹³C NMR 谱是在 Bruker Avance 600、500 DRX、400 或 300 FT-NMR 波谱仪 (ppm) 上测定。质谱 (EI) 是在 Finnigan MAT 95 质谱仪上获得。聚合物的熔点通过差示扫描量热计在 Perkin Elmer DSC7 上测定。催化剂活性以克每毫摩尔催化剂每小时每大气压计。甲基铝氧烷 (MAO, 10wt% 的甲苯溶液) 购自 Aldrich (Schlenk, Braun, Bruker, Finnigan, Perkin Elmer 和 Aldrich 均为商

实施例 1

1.1 中间体 1 的合成

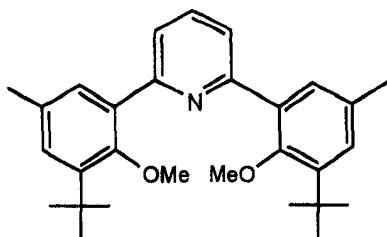


中间体 1

根据通用的甲基化方法制备中间体 1 (如参见 Org. Synth. Coll. Vol. 4, 836(1963))。在一个装有回流冷凝器和氯化钙干燥管的 250ml 圆底烧瓶中，于 80ml 丙酮中放入 2-溴-4-甲基-6-叔丁基苯酚 (按 Nakayama 等, Organometallics 2000, 19, 2498 的方法合成, 6.3g, 26mmol)、无水碳酸钾 (3.6 g, 26mmol) 和碘甲烷 (2.5ml, 40mmol)。使混合物在 60—70°C 下回流 20 小时。在蒸馏除去丙酮后，用稀硫酸将残余液体酸化，然后用二氯甲烷 (3×30ml) 萃取。用水洗涤混合的有机萃取物并用硫酸镁干燥。蒸发溶剂，得到黄色油状物，使用正己烷：乙酸乙酯 (50 : 1) 作为洗脱剂，通过硅胶快速色谱纯化，得到浅黄色固体。收率：6.1g, 91%。

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 1.37(s, 9, t-Bu), 2.25(s, 3, Me), 3.89(s, 3, OMe), 7.04(s, 1, Ar), 7.23(s, 1, Ar). 正 EI-MS(m/z): 258[M⁺].

1.2 中间体 2 的合成



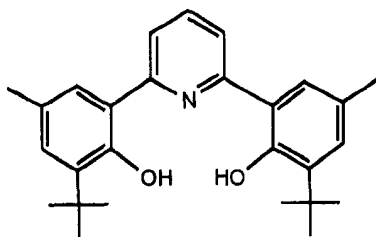
中间体 2

5

根据以下文献方法的改进方法制备中间体 2: Holligan 等, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992, 3345。通过在四氢呋喃 (THF, 40ml) 中将中间体 1 (4.82g, 18.7mmol) 和镁屑 (0.90g, 37.0mmol) 回流 2 小时制备所需的格氏试剂。在冷却到室温条件下, 将所得混合物在 N_2 下过滤, 并于 $0^\circ C$ 下滴加到 2,6-二溴吡
 10 啶 (2.02g, 8.53mmol) 与 $[Ni(dppe)Cl_2]$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$, 0.30g, 0.57mmol) 在干燥 THF (20ml) 中形成的混合物中, 使混合物升温到室温, 然后在回流下搅拌 12 小时。然后通过加入氯化铵水溶液猝灭反应, 用 HCl 酸化, 并在减压下除去挥发性物质, 用二氯甲烷 CH_2Cl_2 ($3 \times 20ml$) 洗涤酸性水溶液, 用氢氧化钾水溶液中和, 并用 CH_2Cl_2 ($3 \times 20ml$) 萃取。通过硫酸镁干燥合并的
 15 有机萃取液, 除去溶剂得到红色油状物。使用正己烷:乙酸乙酯 (9:1) 作为洗脱剂, 通过硅胶快速色谱纯化, 得到桔黄色固体。收率: 2.8g, 77%。

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): 1.43(s, 18, tBu), 2.36(s, 6, Me), 3.37(s, 6, OMe), 7.15(s, 2, Ar), 7.42(s, 2, Ar), 7.68-7.76(m, 3, py). 正 EI-MS(m/z): 431 $[M^+]$.

20 1.3 中间体 3 的合成



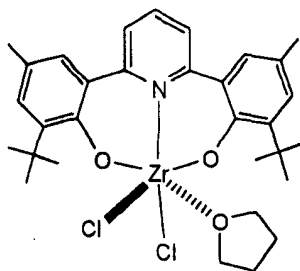
中间体 3

根据 Dietrich-Buchecker 等 (Tetrahedron, 1990, 46, 503) 的方法, 于 N_2 气氛, 210°C 下, 在熔融的氯化吡啶鎓盐 (12.0g, 104mmol) 中将中间体 2 (3.0g, 6.96mmol) 脱甲基化得到中间体 3, 浅黄色固体, 可以在正己烷中重结晶。收率: 1.6g, 57%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 1.45 (s, 18, ^tBu), 2.35 (s, 6, Me), 7.18 (s, 2, Ar), 7.30 (s, 2, Ar), 7.62 (d, 2, $J = 8.0$ Hz, $\text{py-H}^{3,5}$), 7.96 (t, 1, $J = 8.0$ Hz, py-H^4), 10.52 (br s, 2, OH). 正 EI-MS (m/z): 403 [M^+].

1.4 配合物 1 的合成

10



配合物 1

在 -78°C 下将正丁基锂 (0.70ml, 2.5M) 的己烷溶液加入到中间体 3 (0.345g, 0.86mmol) 的甲苯 (25ml) 中。使黄色溶液在室温下搅拌 1 小时, 然后在 -78°C 下缓慢加入甲苯 (15ml) 和四氢呋喃 (THF, 8ml) 中的四氯化锆 (IV) (0.200g, 0.86mmol)。所得黄色溶液在 -78°C 搅拌 1 小时, 然后在室温下搅拌 12 小时。将混合物过滤、浓缩得到浅黄色固体, 通过甲苯重结晶, 得到大的黄色晶体。收率: 0.39g, 66%。测定配合物 1 的 X-射线晶体结构 (图 1)。

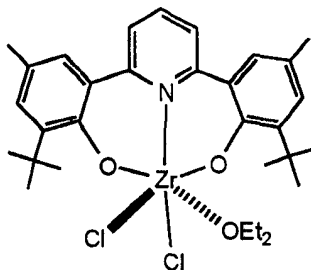
20

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 0.76 (br, 4, thf), 1.79 (s, 18, ^tBu), 2.22 (s, 6, Me), 3.46 (br, 4, thf), 6.81 (s, 2, Ar- H^6), 7.01–7.04 (t, 1, $J = 7.6$ Hz, py-H^4), 7.09–7.11 (d, 2, $J = 7.6$ Hz, $\text{py-H}^{3,5}$), 7.34 (s, 2, Ar- H^4).

正 EI-MS (m/z): 563 (100 %) [$M^+ - \text{thf}$].

实施例 2

配合物 2 的合成



配合物 2

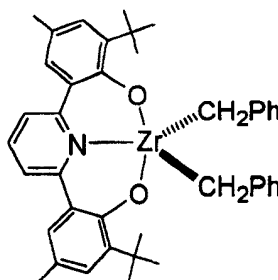
5

采用配合物 1 的合成方法, 使用二乙醚代替甲苯和四氢呋喃作为反应溶剂。得到浅黄色固体, 收率 55%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): 0.93 (br, 6, Et_2O), 1.78 (s, 18, ^tBu), 2.20 (s, 6, Me), 3.28–3.35 (br q, 4, Et_2O), 6.78 (s, 2, Ar- H^6), 7.09–7.18 (m, 3, py- H^{3-5}), 7.33 (s, 2, Ar- H^4).

10 实施例 3

配合物 3 的合成



配合物 3

15

在-78℃下, 将中间体 3 (0.230g, 0.57mmol) 的二乙醚 (15ml) 溶液慢慢地加入到四苄基锆 (IV) (0.260g, 0.57mmol) 的二乙醚 (15ml) 溶液中, 所得混合物在-78℃搅拌 30 分钟, 之后在室温下搅拌 10 小时, 得到亮黄色浊溶液。将此溶液在-78℃下过滤、浓缩和贮存 12 小时, 得到亮黄色晶体固体。收

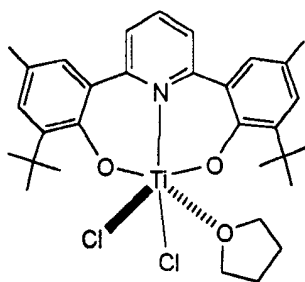
20 率: 0.24g, 62%。

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): 1.74 (s, 18, ^tBu), 2.27 (s, 6, Me), 2.67 (s, 4, CH_2), 6.58–6.61 (t, 2, $J = 7.3$ Hz, Ph-H^4), 6.75–6.77 (m, 6, Ph-H^3 and Ar-H^6), 6.79–6.81 (t, 1, $J = 7.8$ Hz, py-H^4), 6.91–6.93 (d, 2, $J = 7.8$ Hz, $\text{py-H}^{3,5}$), 7.00–7.01 (d, 4, $J = 7.3$ Hz, Ph-H^2), 7.35 (s, 2, Ar-H^4).

实施例 4

配合物 4 的合成

5



配合物 4

在 -78°C 下, 将中间体 3 (0.420g, 1.04mmol) 的二乙醚 (15ml) 和四氢呋喃 (5ml) 溶液慢慢地加入到二乙醚 (10ml) 和四氢呋喃 (10ml) 中的四氯一
10 双(四氢呋喃)钛 (IV) (0.348g, 1.04mmol)。所得混合物在 -78°C 搅拌 10 分钟, 在室温下搅拌 1 小时。得到深红色溶液并沉淀出深红色微晶固体, 收集并真空干燥。收率: 0.51g, 83%。测定配合物 4 的 X-射线晶体结构 (图 2)

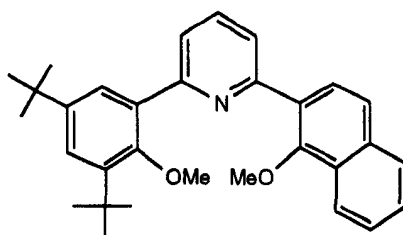
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 0.87 (br, 4, thf), 1.88 (s, 18, ^tBu), 2.23 (s, 6, Me), 3.41 (br, 4, thf), 6.93 (s, 2, Ar-H^6), 7.03–7.07 (t, 1, $J = 7.9$ Hz, py-H^4), 7.19–7.21 (d, 2, $J = 7.9$ Hz, $\text{py-H}^{3,5}$), 7.34 (s, 2, Ar-H^4).

正 EI-MS (m/z): 519 (100 %) [$\text{M}^+ - \text{thf}$].

15

实施例 5

5.1 中间体 4 的合成



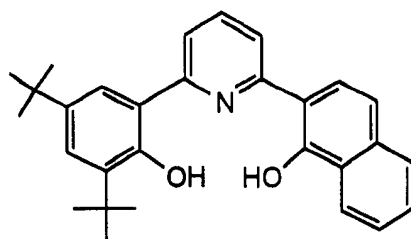
中间体 4

20

通过以下文献方法的改进制备中间体 4: Silva 等, *Tetrahedron* 1997, 53, 11654。将 3,5-二叔丁基-2-甲氧基苯乙酮 (3.12g, 12mmol) 和叔丁醇钾 (2.71g, 24mmol) 的四氢呋喃 (THF, 15ml) 溶液在室温下搅拌 2 小时得到黄色悬浮液。然后加入 1-N,N-二甲基氨基-3-(2'-甲氧基萘基)-3-氧代-1-丙烯 (通过 Silva 等在 *Tetrahedron* 1997, 53, 11654 的改进从 1-甲氧基-2-萘乙酮制备; 3.05g, 12mmol) 的 THF (20ml) 溶液, 并将混合物在室温下搅拌 12 小时, 得到深红色溶液。向混合物中加入乙酸铵 (9.18g, 119mmol) 的乙酸 (60ml) 溶液。通过蒸馏 2 小时除去 THF, 残余物经真空干燥。加入二氯甲烷 (30ml) 得到红色溶液, 用饱和的碳酸氢钠溶液中和, 然后用 CH_2Cl_2 (3×20ml) 萃取。用水和盐水洗涤合并的有机萃取液, 经硫酸钠干燥, 除去溶剂, 得到红色油状物。使用正己烷 : 乙酸乙酯 (20 : 1) 作为洗脱剂, 通过硅胶快速色谱纯化, 得到浅黄色固体。收率: 1.9g, 68%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1.37 (s, 9, ^tBu), 1.45 (s, 9, ^tBu), 3.40 (s, 3, OMe), 3.77 (s, 3, OMe), 7.40 (s, 1, Ar), 7.52–7.56 (m, 2, Nap), 7.63 (s, 1, Ar), 7.73–7.89 (m, 4, py and Nap), 8.03–8.12 (m, 2, py and Nap), 8.25–8.28 (d, 1, $J = 8.4$ Hz, Nap).

5.2 中间体 5 的合成



中间体 5

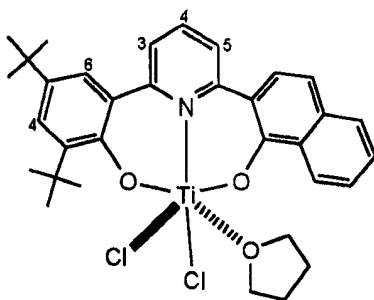
根据 Dietrich-Buchecker 等 (*Tetrahedron* 1990, 46, 503) 所述的方法, 于 N_2 气氛, 220°C 下, 在熔融的氯化吡啶鎓盐 (10.0g, 86.5mol) 中将中间体 4 (1.91g, 4.21mol) 脱甲基化得到中间体 5, 浅黄色固体, 可以在正己烷中重结晶。收率:

1.12g, 63%。

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): 1.37 (s, 9, ^tBu), 1.65 (s, 9, ^tBu), 7.04–7.09, 7.27–7.32, 7.42–7.48, 7.63–7.66 (m, 10, Ar), 8.72–8.75 (d, 1, $J = 8.4$ Hz, Ar), 9.50 (br s, 1, OH), 12.78 (br s, 1, OH). 正 EI-MS (m/z): 425 [M^+].

5.3 配合物 5 的合成

5



配合物 5

采用合成配合物 4 的合成方法, 使用中间体 5 代替中间体 3。向深红色反
10 应混合物中加入正己烷得到深红色微晶固体沉淀, 收集并真空干燥。收率:
69%。

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 0.78 (br, 4, thf), 1.33 (s, 9, 5- ^tBu), 1.88 (s, 9, 3- ^tBu), 3.37 (br, 4, thf), 7.07–7.11 (t, 1, $J = 7.9$ Hz, py- H^4), 7.24–7.25 (d, 1, $J = 7.5$ Hz, py- H^3), 7.27–7.34 (m, 4, Nap), 7.47–7.49 (d, 1, $J = 7.8$ Hz, py- H^5), 7.52 (s, 1, Ar- H^6), 7.59–7.60 (d, 1, $J = 7.2$ Hz, Nap), 7.73 (s, 1, Ar- H^4), 9.08–9.10 (d, 1, $J = 8.0$ Hz, Nap). 正 EI-MS (m/z): 541 (100 %) [$\text{M}^+ - \text{thf}$].

聚合试验

15 使用下面的方法进行以下描述的聚合试验。在大气压下, 在甲苯中, 在
100ml 含有磁力搅拌棒的玻璃反应器中进行乙烯聚合。将甲苯 (40ml) 引入到
含有催化剂的反应器中并搅拌。该溶液淹没在所需聚合温度的液体浴中 30 分
钟并用乙烯吹扫 15 分钟。通过加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液引发聚合,
将反应器保持在 1 大气压 (atm) 乙烯下, 时间为聚合的持续时间。在上述时
20 间后, 加入 HCl-酸化的甲醇 (40ml) 以终止聚合, 停止乙烯气进料。通过过滤
收集所得固体聚合物, 用酸化甲醇洗涤并真空干燥至恒重。

实施例 6

使用配合物 1 (3mg, 4.72 μ mol) 作为催化剂, 与 MAO (4.7ml, 7.08mmol, 10wt%的甲苯溶液, 1500 当量) 活化剂一起, 在 20 $^{\circ}$ C 下进行乙烯聚合 20 分钟。分离出的聚合物收率为 5.42g, 相当于活性为 3448g/mmol h atm, 聚合物的熔点
5 为 126.7 $^{\circ}$ C。

实施例 7

使用配合物 1 (3mg, 4.72 μ mol) 作为催化剂, 与 MAO (3.1ml, 4.72mmol, 10wt%的甲苯溶液, 1000 当量) 活化剂一起, 在 20 $^{\circ}$ C 下进行乙烯聚合 6 分钟。分离出的聚合物收率为 3.32g, 相当于活性为 7029g/mmol h atm, 聚合物的熔点
10 为 127.0 $^{\circ}$ C。

实施例 8

使用配合物 1 (2mg, 3.15 μ mol) 作为催化剂, 与 MAO (4.2ml, 6.29mmol, 10wt%的甲苯溶液, 2000 当量) 活化剂一起, 在 20 $^{\circ}$ C 下进行乙烯聚合 5 分钟。分离出的聚合物收率为 2.07g, 相当于活性为 7880g/mmol h atm, 聚合物的熔点
15 为 125.4 $^{\circ}$ C。

实施例 9

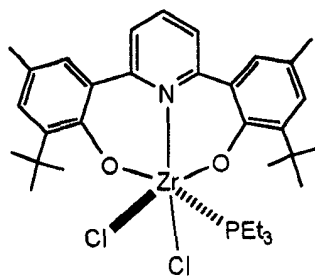
使用配合物 1 (3mg, 4.72 μ mol) 作为催化剂, 与 MAO (3.1ml, 4.72mmol, 10wt%的甲苯溶液, 1000 当量) 活化剂一起, 在 1 $^{\circ}$ C 下进行乙烯聚合 2 分钟。分离出的聚合物收率为 0.23g, 相当于活性为 1447g/mmol h atm, 聚合物的熔点
20 为 134.0 $^{\circ}$ C。

实施例 10

使用配合物 1 (3mg, 4.72 μ mol) 作为催化剂, 与 MAO (3.1ml, 4.72mmol, 10wt%的甲苯溶液, 1000 当量) 活化剂一起, 在 65 $^{\circ}$ C 下进行乙烯聚合 2 分钟。分离出的聚合物收率为 0.31g, 相当于活性为 1987g/mmol h atm, 聚合物的熔点
25 为 111.0 $^{\circ}$ C。

实施例 11

配合物 6 的合成



配合物 6

- 5 在-78℃下将中间体 3 (0.200g, 0.50mmol) 的甲苯 (20ml) 溶液慢慢加入到二苄基二氯化锆 $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})(\text{二噁烷})_{0.5}]$ (0.230g, 0.50mmol) 和过量的三乙基磷 (PEt_3) 的 20ml 甲苯溶液中。所得混合物在-78℃搅拌 10 分钟，在室温下搅拌 5 小时，得到包含浅黄色沉淀的黄色溶液。收集黄色固体，使用二氯甲烷和己烷的混合物进行重结晶，得到浅黄色晶体，真空干燥。收率: 0.24g, 10 71%。

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): 1.21 (dt, 9, $J = 19.9, 7.7$ Hz, PCH_2CH_3), 1.55 (s, 18, ^tBu), 2.18 (br, 6, PCH_2CH_3), 2.33 (s, 6, Me), 7.09 (s, 2), 7.22 (s, 2), 7.73 (d, 2, $J = 7.9$ Hz, $\text{py-H}^{3,5}$), 7.97 (t, 1, $J = 7.9$ Hz, py-H^4). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): 20.36. $^{\pm}\text{E}$ EI-MS (m/z): 563 [$\text{M}^+ - \text{PEt}_3$].

实施例 12

- 使用配合物 6 (8mg, 12.2 μmol) 作为催化剂，与 MAO (4.0ml, 6.1mmol, 15 10wt%的甲苯溶液，500 当量) 活化剂一起，在 1℃下进行乙烯聚合 10 分钟。分离出的聚合物收率为 2.76g，相当于活性为 1358g/mmol h atm，聚合物的熔点为 132.7℃。

- 从以上一般性说明和具体实施方案显而易见，虽然已经阐明并描述了本发明的形式，但在不背离本发明范围和精神的情况下可以做出各种变化，因此， 20 并不想由此来限定本发明。

已经引用了许多参考文献，其全文在此引入作为参考。

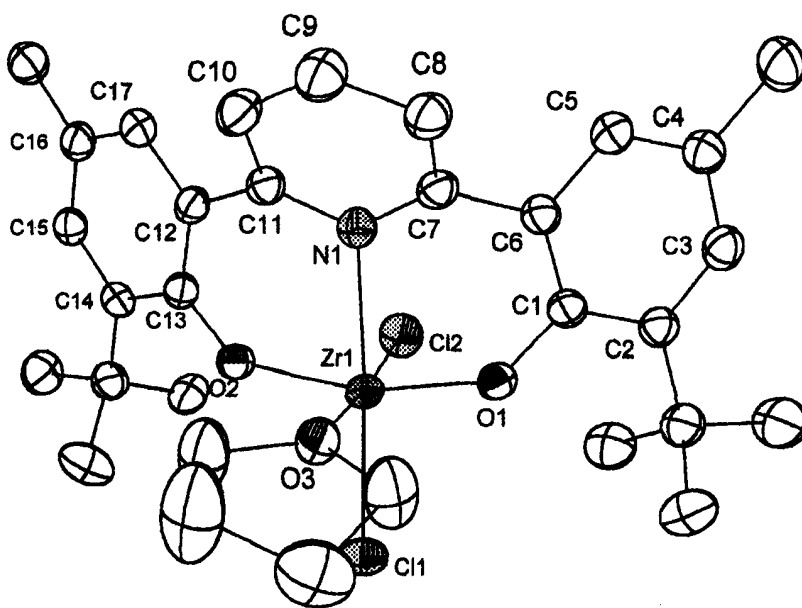


图 1：吡啶-双(酚盐)锆配合物1的X-射线晶体结构

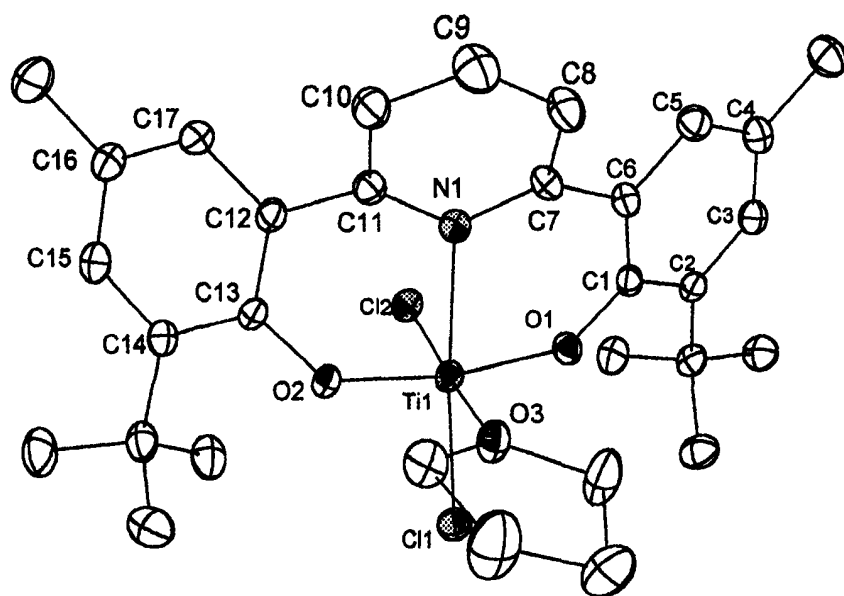


图 2：吡啶-双(酚盐)钛配合物4的X-射线晶体结构